

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 099 678 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(51) Int Cl.7: C07C 45/50, B01J 31/24

(21) Anmeldenummer: 00121488.1

(22) Anmeldetag: 29.09.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.11.1999 DE 19954510

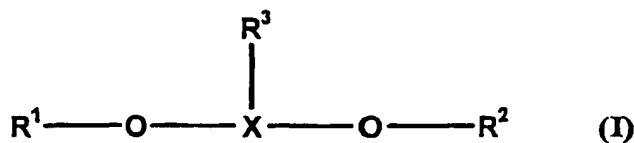
(71) Anmelder: Oxeno Olefinchemie GmbH
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:

- Börner, Armin, Prof. Dr.
18059 Rostock (DE)
- Hess, Dieter, Dr.
45770 Marl (DE)
- Röttger, Dirk, Dr.
45657 Recklinghausen (DE)
- Selent, Detlef, Dr.
10318 Berlin (DE)

(54) Verfahren zur katalytischen Herstellung von Aldehyden aus Olefinen unter Einsatz von Ligandenmischungen

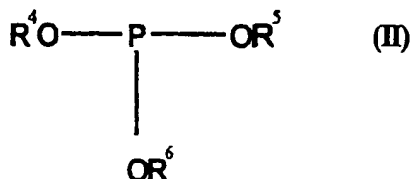
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 4 bis 25 Kohlenstoffatomen durch katalytische Hydroformylierung der entsprechenden Olefine, wobei als Katalysator ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Gegenwart eines Liganden A der Formel I



mit X = As, Sb oder P und

R¹, R², R³: substituiertes oder unsubstituiertes aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

wobei zwei der Reste R¹, R², R³ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R¹, R², R³ ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält, und eines Liganden B der Formel II



mit

R⁴, R⁵, R⁶: substituiertes oder unsubstituiertes aliphatisches oder aromatisches Kohlenwasserstoff mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

EP 1 099 678 A1

wobei je zwei der Reste R^4 , R^5 und R^6 eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, verwendet wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen in Anwesenheit eines Katalysators, bestehend aus einem Metall der 8. Nebengruppe, einem Phosphitliganden und einem funktionalisierten Phosphonitliganden.

[0002] Aldehyde, insbesondere solche mit 4 bis 25 C-Atomen, können durch katalytische Hydroformylierung (oder Oxo-Reaktion) von um ein Kohlenstoffatom kürzeren Olefinen hergestellt werden. Die Hydrierung dieser Aldehyde ergibt Alkohole, die zum Beispiel zur Herstellung von Weichmachern oder als Detergentien genutzt werden. Die Oxidation der Aldehyde liefert Carbonsäuren, die beispielsweise zur Herstellung von Trocknungsbeschleunigern für Lacke oder als Stabilisatoren für PVC verwendet werden können.

[0003] Die Art des Katalysatorsystems und die optimalen Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung sind von der Reaktivität des eingesetzten Olefins abhängig. Einen kompakten Überblick über die Hydroformylierung, Beispiele für Katalysatoren und ihre Einsatzgebiete, gängige großtechnische Prozesse usw. finden sich in B. Cornils, W. A. Herrmann (Ed.), "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996, Vol.1, S. 29-104. Die Abhängigkeit der Reaktivität der Olefine von ihrer Struktur ist unter anderem von J. Falbe, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, S. 95 ff., beschrieben. Die unterschiedliche Reaktivität von Isomeren Octenen ist ebenfalls bekannt (B. L. Haymore, A. van Hasselt, R. Beck, Annals of the New York Acad. Sci., 415 (1983), S. 159-175).

[0004] Über die unterschiedlichen Prozesse und Katalysatoren ist eine Vielzahl von Olefinen für die Oxidierung zugänglich. Ein mengenmäßig bedeutender Rohstoff ist Propen, aus dem n- und i-Butyraldehyd erhalten werden.

[0005] Technische Olefingemische, die als Edukte für die Oxo-Synthese verwendet werden, enthalten oftmals Olefine der verschiedensten Strukturen mit unterschiedlichen Verzweigungsgraden, unterschiedlicher Lage der Doppelbindung im Molekül und gegebenenfalls auch unterschiedlichen C-Zahlen. Ein typisches Beispiel ist Raffinat I als Mischung der C₄-Olefine 1-Buten, 2-Buten und Isobuten. Besonders gilt dies für Olefingemische, die durch Di-, Tri- oder weitergehende Oligomerisierung von C₂-C₅-Olefinen oder anderen leicht zugänglichen höheren Olefinen bzw. durch Cooligomerisierung von Olefinen entstanden sind. Als Beispiele für technische Olefingemische, die durch Hydroformylierung zu den entsprechenden Aldehydgemischen umgesetzt werden können, seien Tri- und Tetrapropene sowie Di-, Tri- und Tetrabutene genannt.

[0006] Die Produkte der Hydroformylierung sind durch die Struktur der Einsatzolefine, das Katalysatorsystem und die Reaktionsbedingungen bestimmt. Unter Bedingungen, bei denen es zu keiner Verschiebung der Doppelbindung im Olefin kommt, im Folgenden als nicht-isomerisierende Bedingungen bezeichnet, wird die Formylgruppe an der Stelle im Molekül eingeführt, an der sich die Doppelbindung befand, wobei wiederum zwei unterschiedliche Produkte entstehen können. So kann beispielsweise bei der Hydroformylierung von 1-Penten Hexanal und 2-Methylpentanal gebildet werden. Bei der Hydroformylierung von 1-Penten unter isomerisierenden Bedingungen, bei der neben der eigentlichen Oxidierung auch eine Verschiebung der Doppelbindung im Olefin stattfindet, würde zusätzlich 2-Ethylbutanal als Produkt zu erwarten sein.

[0007] Sind als Folgeprodukt der Oxoaldehyde Alkohole für die Herstellung von Detergentien und Weichmachern angestrebt, so sollen durch die Oxoreaktion möglichst lineare Aldehyde hergestellt werden. Die hieraus synthetisierten Produkte weisen besonders vorteilhafte Eigenschaften auf, z. B. niedrige Viskositäten der daraus hergestellten Weichmacher.

[0008] Die oben genannten technischen Olefingemische enthalten oftmals nur geringe Anteile an Olefinen mit endständiger Doppelbindung. Um aus ihnen Produkte herzustellen, in denen mehr terminal oxidiertes Olefin vorliegt als im ursprünglichen Olefingemisch, muß unter isomerisierenden Bedingungen hydroformyliert werden. Geeignete Verfahren dafür sind beispielsweise Hochdruck-Hydroformylierungen mit Kobaltkatalysatoren. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß relativ viel Nebenprodukte, zum Beispiel Alkane, Acetale oder Ether gebildet werden.

[0009] Bei der Verwendung von Rhodiumkomplexen als Katalysator ist der Ligand für die Produktzusammensetzung der Aldehyde mitbestimmend. Nichtmodifizierte Rhodiumcarbonylkomplexe katalysieren die Hydroformylierung von Olefinen mit endständigen und innenständigen Doppelbindungen, wobei die Olefine auch verzweigt sein können, zu Aldehyden mit einem hohen Verzweigungsgrad. Der Anteil an terminal oxidiertem Olefin ist, im Vergleich zum Kobalt-oxidierten Produkt, deutlich geringer.

[0010] Mit einem ligandmodifizierten Katalysatorsystem, bestehend aus Rhodium und Triorganophosphin, z.B. Triphenylphosphin werden α -Olefine mit hoher Selektivität terminal hydroformyliert. Eine Isomerisierung der Doppelbindungen und/oder die Hydroformylierung der innenständigen Doppelbindungen tritt kaum auf.

[0011] Die Oxidierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen an Katalysatorsystemen, die sterisch anspruchsvolle Phosphitliganden enthalten, erfolgt nicht zufriedenstellend bei hohen Umsätzen mit gleichzeitig hoher n/iso-Selektivität.

[0012] Eine Übersicht über den Einfluß von Liganden auf die Aktivität und Selektivität bei der Hydroformylierung findet sich im oben zitierten Buch von B. Cornils und W. A. Herrmann.

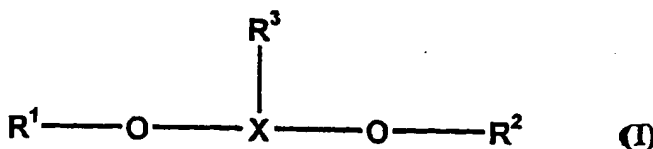
Verglichen mit Phosphin- oder Phosphitliganden finden sich in der Fachliteratur nur wenige Publikationen zum Einsatz von Phosphonigsäurediestern (im Folgenden Phosphonit genannt) als Liganden in Oxierungsreaktionen. In JP-OS Hei 9-268152, WO 98/43935 und in JP-AS Hei 9-255610 werden Katalysatorsysteme, bestehend aus Rhodium, einem Triorganophosphonit-Liganden oder einem zweizähligen Phosphonitliganden für die Hydroformylierung von acyclischen oder cyclischen Olefinen bzw. Olefingemischen beschrieben. Die Hydroformylierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen ist jedoch nicht offenbart. Weiterhin finden sich keine Angaben über die Struktur der Produkte, insbesondere über das Verhältnis von innenständiger zu terminaler Oxierung.

[0013] WO 97/20795 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem Metallorganophosphite und sterisch gehinderte Organophosphorliganden eingesetzt werden. Diese Ligandenkombination soll durch die unterschiedliche katalytische Aktivität der einzelnen Liganden als Indikator für die Aktivität des Gesamtsystems dienen. Phosphonitliganden sind in WO 97/20795 nicht beschrieben.

[0014] Es ist weiterhin z. B. durch EP 0 214 622 bekannt, mehrzählige Polyphosphitliganden als Bestandteil von Hydroformylierungskatalysatoren einzusetzen. Hier werden auch verschiedene Liganden gleichzeitig verwendet. Die Auswirkungen von Ligandenmischungen auf die Linearität des Produkts sind nicht beschrieben; insbesondere ist eine erwünschte Steuerung der Reaktion zu linearen Aldehyden nicht offenbart.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen bereitzustellen, mit dem verzweigte, unverzweigte, end- oder innenständige Olefine mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten terminal oxidiert werden können, d.h. möglichst lineare Aldehyde hergestellt werden können. Es wurde überraschend gefunden, daß die Hydroformylierung von Olefinen unter Katalyse von Metallen der 8. Nebengruppe mit Phosphoniten, -arsenoniten und -stiboniten in Gegenwart von Organophosphiten mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten zu linearen, endständig oxidierten Produkten führt.

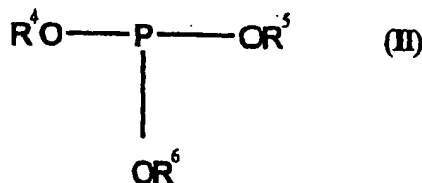
[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 4 bis 25 Kohlenstoffatomen durch katalytische Hydroformylierung der entsprechenden Olefine, wobei als Katalysator ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Gegenwart eines Liganden A der Formel I



mit X = As, Sb oder P und

R¹, R², R³: substituiert oder unsubstituiert aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

wobei zwei der Reste R¹, R², R³ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R¹, R², R³ ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält, und eines Liganden B der Formel II



mit

R⁴, R⁵, R⁶: substituiert oder unsubstituiert aliphatisch oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

wobei je zwei der Reste R⁴, R⁵ und R⁶ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, verwendet wird.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von weitgehend endständigen Aldehyden, d. h. Produkte mit einem hohen n : iso-Verhältnis bei gleichzeitig guten Gesamtumsätzen. Dies bedeutet eine deutliche Verbesserung der bekannten Verfahren, die entweder gute Ausbeuten mit mäßigen n : iso-Selektivitäten oder mäßige Ausbeuten mit guten n : iso-Selektivitäten zeigen.

[0018] Das einem Aldehyd entsprechende Olefin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren um ein Kohlenstoffatom verlängert; bzw. das entsprechende Olefin weist ein Kohlenstoffatom weniger als der Aldehyd auf.

[0019] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Liganden A werden im Folgenden jeweils als heterofunktionalisierte Phosphonite, Arsenonite oder Stibenonite bezeichnet. Unter diesen heterofunktionalisierten Phosphoniten, Arsenoniten oder Stibenoniten werden Verbindungen mit einem Atom der fünften Hauptgruppe des Periodensystems (P, As, Sb) verstanden, das ein freies Elektronenpaar und zwei Einfachbindungen zu jeweils einem Sauerstoffatom und eine Einfachbindung zu einem Kohlenstoffatom besitzt. Die allgemeinen Formeln I, III, IV, V, VI und VII sowie die Beispiele der Tabelle 1 zeigen mögliche Liganden A für das erfindungsgemäße Verfahren.

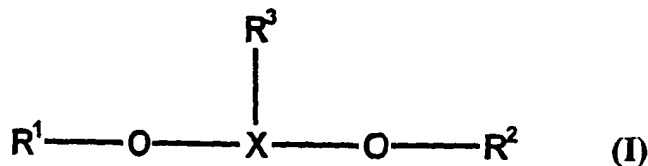
[0020] Die Liganden A enthalten neben dem Atom der 5. Hauptgruppe mindestens ein weiteres Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Das Atom der fünften Hauptgruppe und das weitere Heteroatom sind im Ligand A derart angeordnet, daß ein Metallatom intramolekular an diesen beiden Atomen gleichzeitig koordiniert sein kann. Die trifft zum Beispiel zu, wenn ein Phosphoratom, ein Heteroatom und die dazwischenliegenden Atome mit dem koordinierten Metallatom einen 4 bis 15-gliedrigen Ring, vorzugsweise einen 4-9 gliedrigen Ring bilden können. Diese Heteroatome können Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Selen oder Tellur sein. Diese Heteroatome können in funktionellen Gruppen wie z.B. Ethern, Thioethern und tertiären Aminen enthalten sein und/oder Teil einer Kohlenstoffkette oder eines Ringes sein. Es ist auch möglich, daß die Liganden A mehr als ein Heteroatom enthalten, das diesen Forderungen entspricht. Die erfindungsgemäß eingesetzten Liganden A sollten eine koordinative Bindung zwischen Heteroatom und Metall ausbilden können, die eine geringere Stärke besitzt, als die zwischen dem Atom der fünften Hauptgruppe, d.h. P, As, Sb und dem Metall.

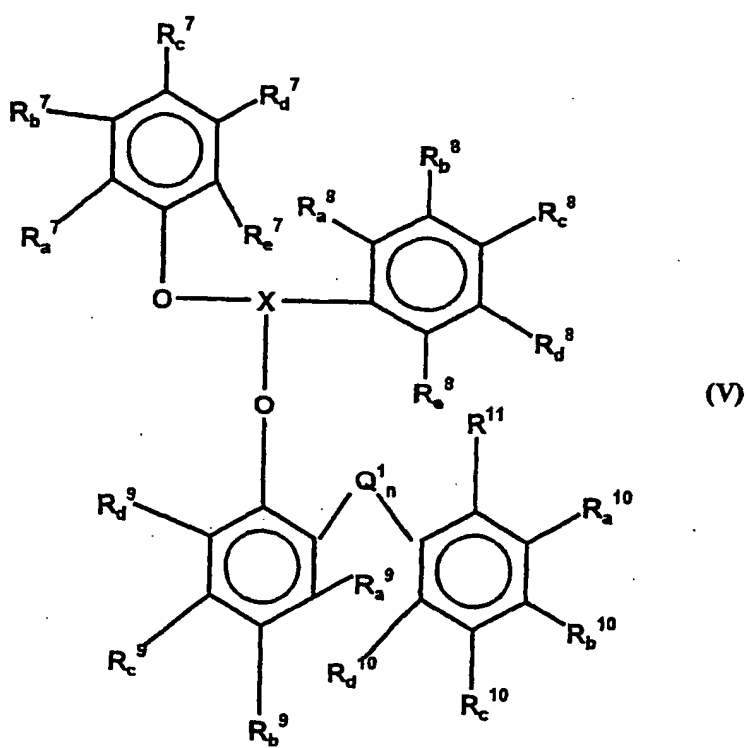
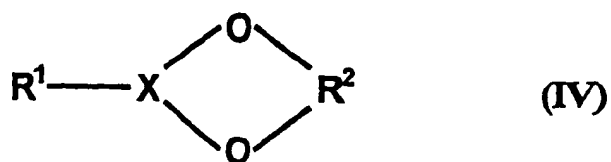
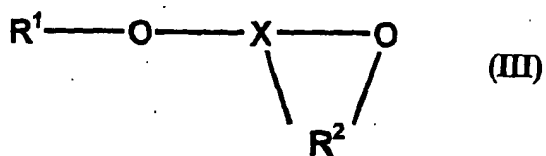
[0021] In der Fachliteratur werden Liganden, die neben einer starken Wechselwirkung zu einem Metall eine zweite, aber deutlich schwächere (labile) Wechselwirkung aufweisen, oft als hemilabile Liganden bezeichnet (Übersichtsartikel: A. Bader, E. Linder, Coord. Chem. Rev. 1991, 108, 27-110; C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, Prog. Inorg. Chem. 1999, 48, 233). Für einige Literaturbeispiele konnte anhand von Röntgenstrukturen die zweite, schwächere Wechselwirkung des Liganden, d. h. des Heteroatoms mit dem Metall nachgewiesen werden. Für die vorliegenden heterofunktionalisierten Liganden A ist das Koordinationsverhalten nicht bekannt, es kann aber aus sterischen Überlegungen geschlossen werden, daß jeweils eine Koordination des Metallatoms über z. B. ein Phosphoratom und ein Heteroatom besteht.

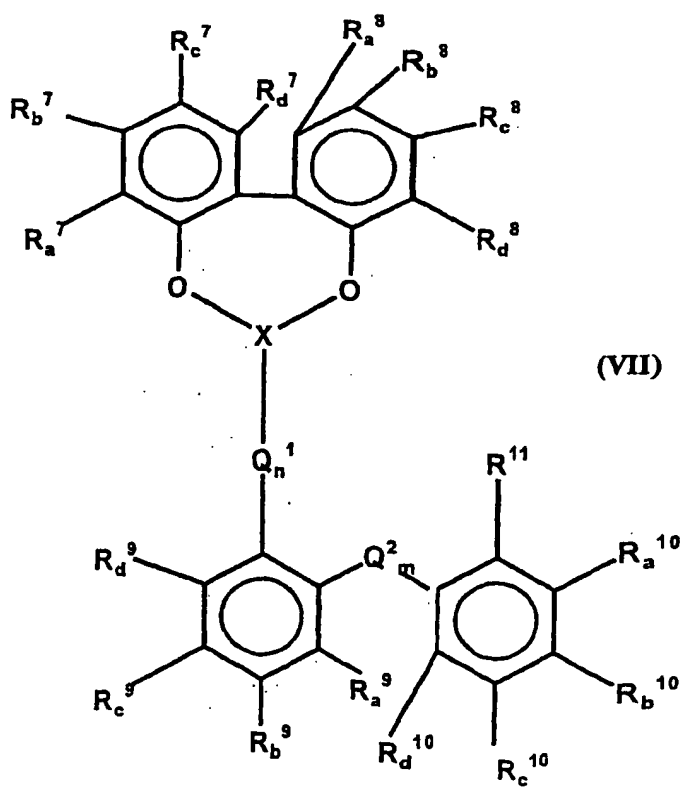
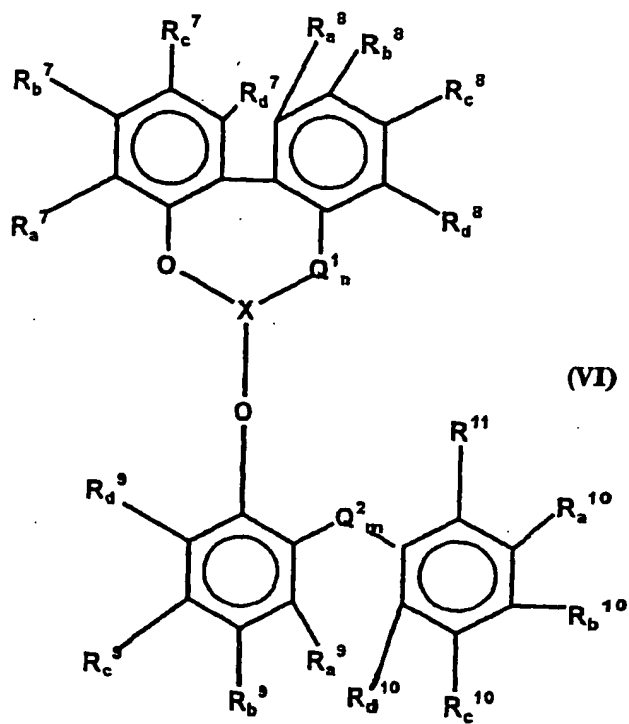
[0022] Als katalytisch aktives Metall kommen die Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in Frage, wie Rhodium, Kobalt, Platin oder Ruthenium.

[0023] Der aktive Katalysatorkomplex für die Hydroformylierung wird im erfindungsgemäßen Verfahren aus einem Salz oder einer Verbindung des Metalls der 8. Nebengruppe des Periodensystems (Katalysatorvorläufer), den Liganden A und B, Kohlenmonoxid und H₂ gebildet, zweckmäßig geschieht dies in situ während der Hydroformylierung. Diese Komponenten des Katalysators können in den Prozeß gleichzeitig oder nebeneinander einges Schleust werden; der Katalysatorkomplex bildet sich dann mit dem Synthesegas. Übliche Katalysatorvorläufer sind beispielsweise Octanoate, Nonanoate oder Acetylacetonate. Das molare Verhältnis zwischen Metall und den Liganden A und B liegt jeweils bei 1 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt zwischen 1 : 1 und 1 : 50. In der Praxis haben sich Metall/Ligand-Verhältnisse von 1 : 5, 1 : 10 oder 1 : 20 bewährt. Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich 5 ppm bis 300 ppm. Die Reaktionstemperaturen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen zwischen 60 °C und 180 °C, vorzugsweise zwischen 90 °C und 150 °C, die Drücke betragen 1-300 bar, vorzugsweise 10-60 bar.

[0024] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Liganden A können Strukturen gemäß den Formeln I, III, IV, V, VI oder VII aufweisen.







[0025] Die Reste R^1 , R^2 und R^3 stehen in diesen Formeln jeweils für einen substituierten oder unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit jeweils 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R^1 , R^2 oder R^3 ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält. Jeweils zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 können eine kovalente Verknüpfung zueinander aufweisen. Der Rest R^2 bezeichnet in den Formeln III und IV selbstverständlich zweiwertige Kohlenwasserstoffreste.

[0026] Die Reste R^7_{a-e} , R^8_{a-e} , R^9_{a-d} und R^{10}_{a-d} stehen für H, einen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder für eine aliphatische oder aromatische Alkoxygruppe, jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-e jeweils für gleiche oder verschiedene Substituenten stehen können.

[0027] Beispiele für Liganden A mit einsetzbaren Substituentenmustern sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0028] R^{11} steht für $-O-R^{12}$, $-CH_2-O-R^{12}$, $-COOR^{12}$, $-COOM$, $-SR^{12}$, $-NR^{12}R^{13}$, $-CH_2NR^{12}R^{13}$, $-CH_2CO_2M$, $-N=CR^{12}R^{13}$, wobei R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen und $M = H, Li, Na, K, NH_4$ bedeuten.

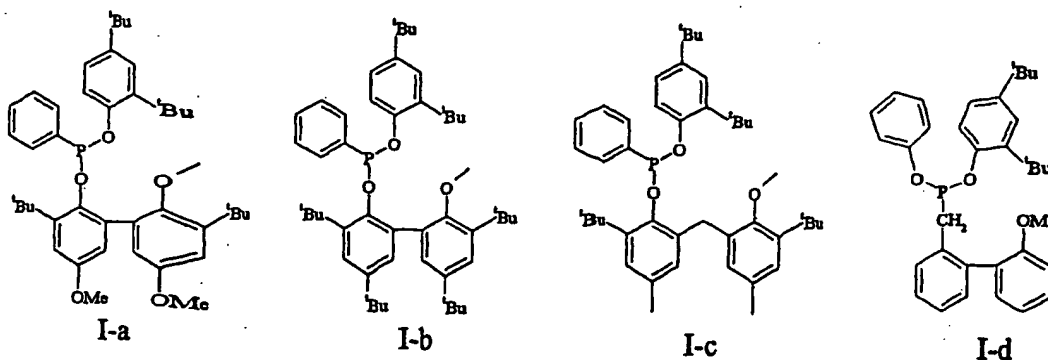
[0029] Beispiele für die Reste R^7_{a-e} , R^8_{a-e} , R^9_{a-d} und R^{10}_{a-d} sind: H, t-Butylgruppe, Methoxygruppe, Ethoxygruppe, t-Butylethergruppe, iso-Propylgruppe und t-Amylgruppe.

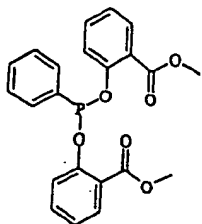
[0030] X bezeichnet ein Phosphor-, Arsen- oder Antimonatom.

[0031] Q^1 und Q^2 stehen jeweils für einen Methylenrest oder eine Gruppe der Formel $CR^{14}R^{15}$, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen. Die Indices n und m stehen jeweils für 0 oder 1.

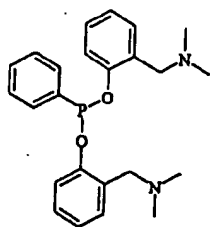
[0032] Liganden des Typs A, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind beispielsweise:

Tabelle 1

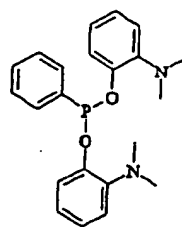




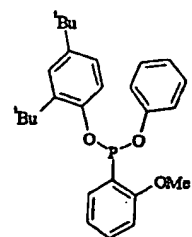
I-e



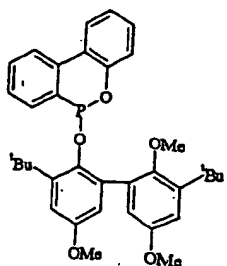
I-f



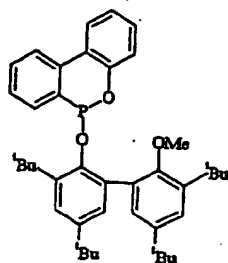
I-g



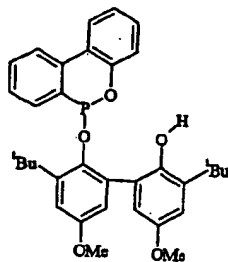
I-h



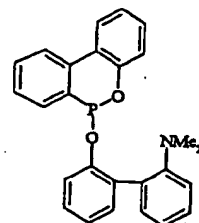
II-a



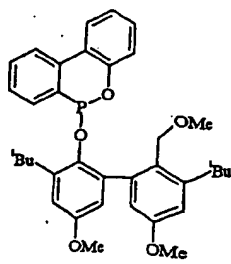
II-b



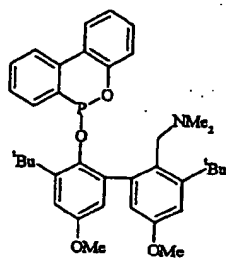
II-c



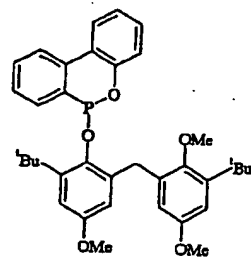
II-d



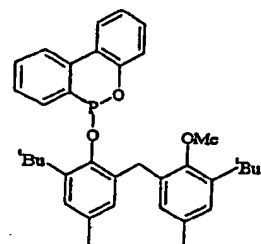
II-e



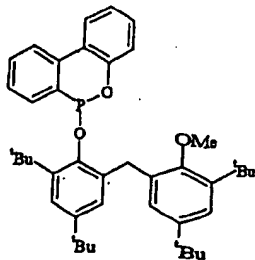
II-f



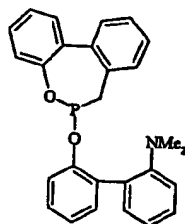
II-g



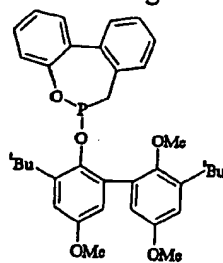
II-h



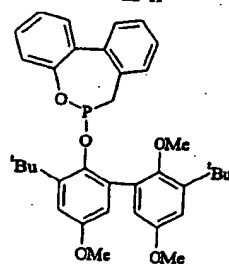
II-i



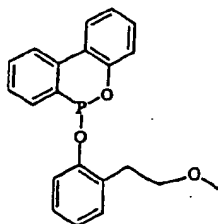
II-j



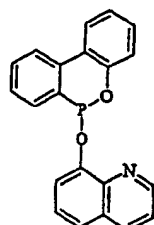
II-k



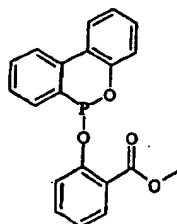
II-l



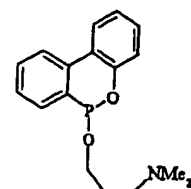
II-m



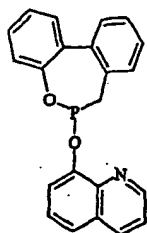
II-n



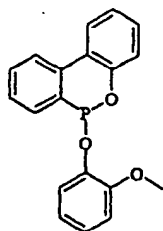
II-o



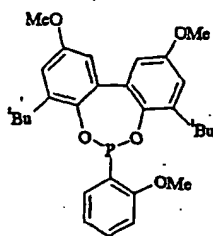
II-p



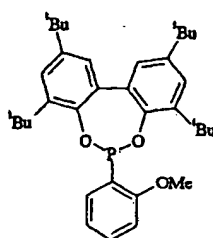
II-q



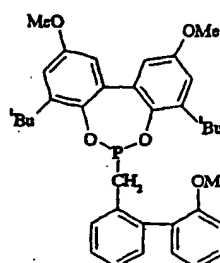
II-r



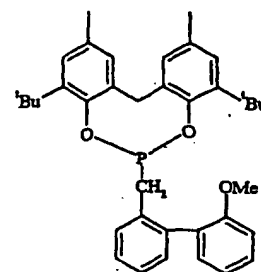
III-a



III-b

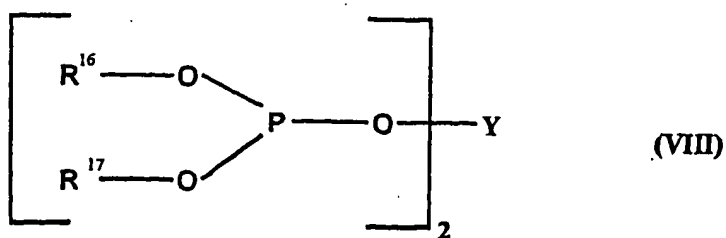
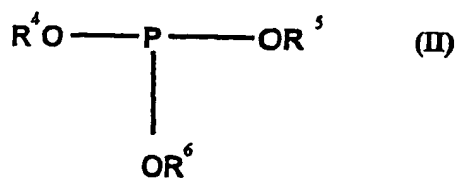


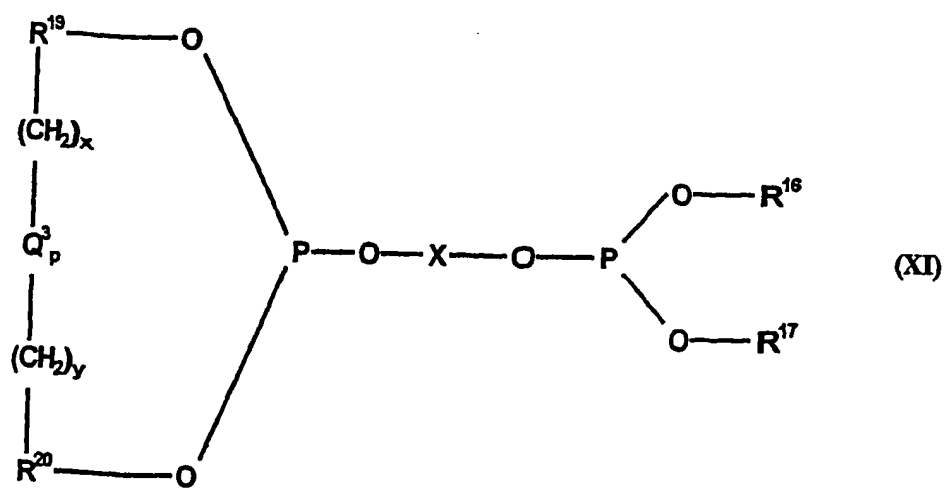
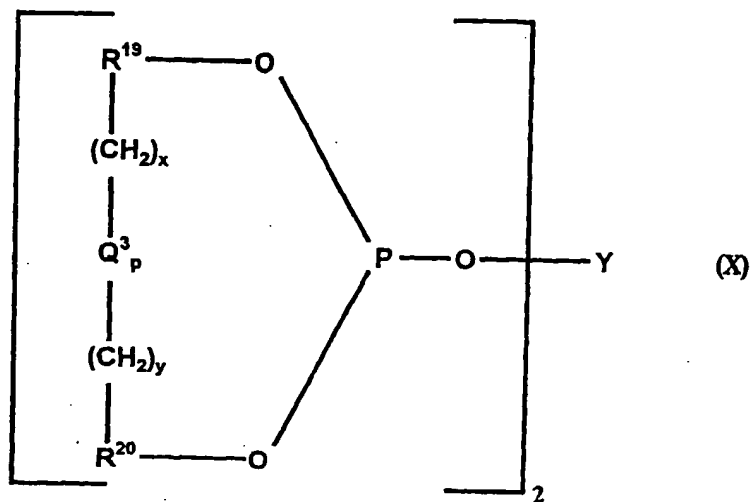
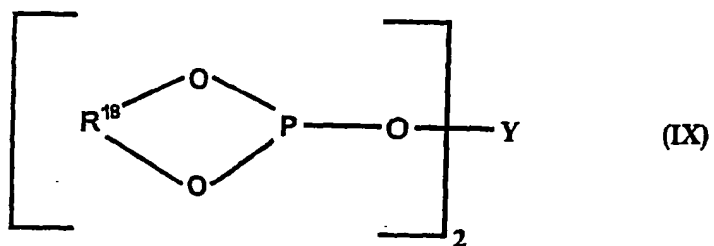
III-c

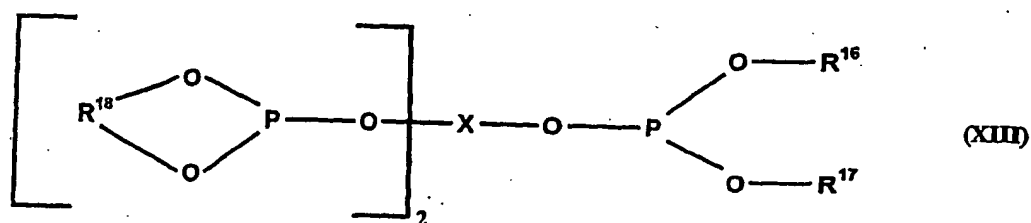
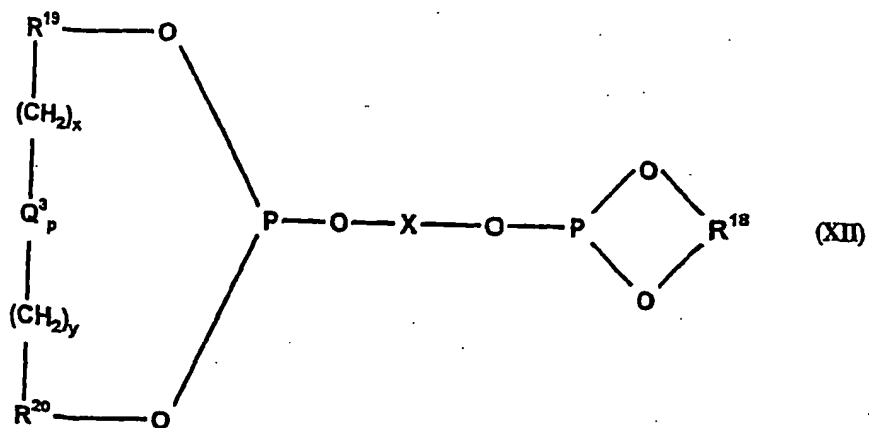


III-d

[0033] Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Ligand B eingesetzt werden:







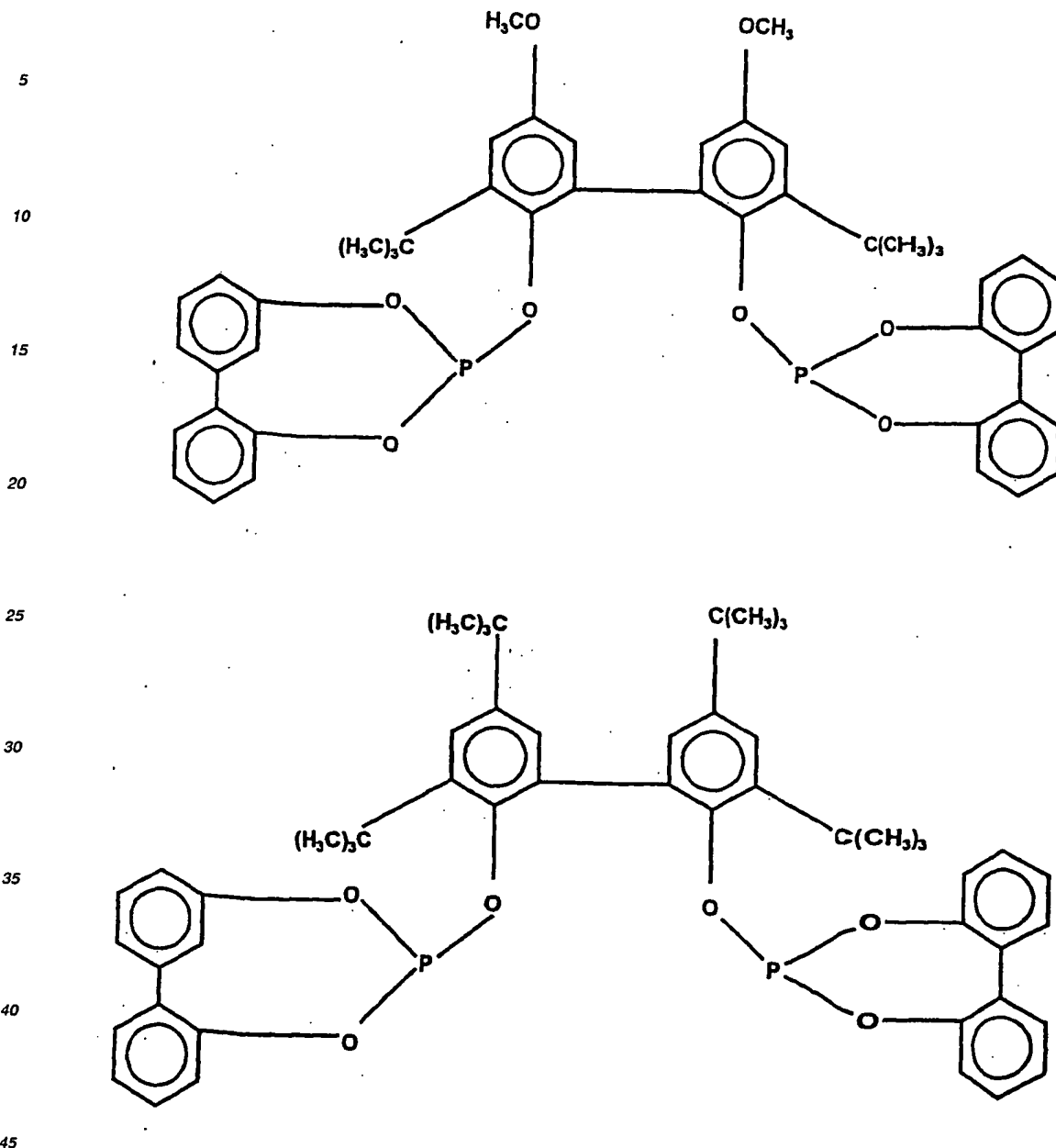
[0034] Die Reste bzw. Substituenten stehen für

- R^{16}, R^{17} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können
- R^{18} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und
- R^{19}, R^{20} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sein können,
- Q^3 : $C(R^{21})_2$, O, S, NR^{21} , $Si(R^{21})_2$, CO, wobei $R^{21} = H$, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,
- x, y, p : jeweils ganze Zahlen 0 bis 5
- Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen.

[0035] Beispiele für die Reste $Y, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ sind z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Aryl-, Phenyl-, oder Naphthylreste. Diese Reste können jeweils unsubstituiert oder z. B. mit Nitro-, Carboxylat-, Carbonyl-, Cyano-, Amino-, Hydroxyl-, Sulfonyl-, Silyl-, Acyl-, Alkyl- oder Arylgruppen sowie Halogenen substituiert sein. R^{16} und R^{17} stehen für einwertige, $Y, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ und Q^3 für zweiwertige Reste der o. g. Gruppen.

[0036] Liganden dieses Typs sind bekannt; ihre Herstellung und Verwendung kann z. B. in den US-Patenten 4,668,651; 4,748,261; 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,113,022; 5,179,055; 5,202,297; 5,235,113; 5,254,741; 5,264,616; 5,312,996; 5,364,950 und 5,391,801 nachgelesen werden.

[0037] Als bevorzugte Liganden des Typs B können die folgenden Verbindungen eingesetzt werden:



[0038] Der Katalysator, d. h. Metall der 8. Nebengruppe und Ligand A und B können homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukt (Olefin) und Produkt (Aldehyde, Alkohole, Hochsieder), gelöst werden. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel wie z. B. Alkohole oder Aldehyde, hier wieder bevorzugt die Produkte der Hydroformylierung, zugesetzt werden.

[0039] Die Edukte für eine Hydroformylierung gemäß dem Verfahren der Erfindung sind Olefine oder Gemische von Olefinen, insbesondere Monoolefine mit 4 bis 25, bevorzugt 4 bis 16, besonders bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen, wie z. B. 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1, 1-, 2- oder 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C_6 -Olefinmisch (Dipropen), Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C_8 -Olefinmisch (Dibuten), Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C_9 -Olefinmisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C_{12} -Olefinmisch (Tetrapropen oder Tribututen), Tetradecene, Hexadecene, das bei der Tetramerisierung von Butenen

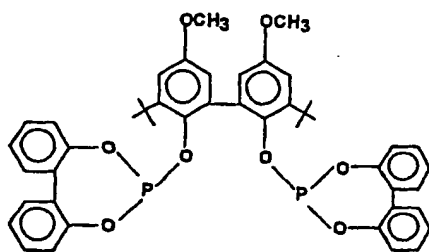
anfallende C₁₆-Olefinmisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefinmische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher Kettenlänge. Ebenfalls können Olefine oder Olefinmische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt worden sind, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten wurden oder Olefine, die über Methathesereaktionen zugänglich sind, eingesetzt werden. Bevorzugte Edukte sind C₄-, C₈-, C₉-, C₁₂- oder C₁₆-Olefinmische.

[0040] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können unter Verwendung der heterofunktionalisierten Liganden α -Olefine, verzweigte, innenständige und innenständig verzweigte Olefine mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten hydroformyliert werden. Bemerkenswert ist dabei die hohe Ausbeute an endständig hydroformyliertem Olefin, selbst wenn im Edukt nur ein geringer Anteil an Olefinen mit endständiger Doppelbindung vorhanden war.

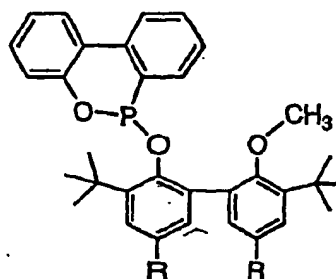
[0041] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ligandenmischungen aus den Liganden A und B zeigen einen deutlichen synergistischen Effekt und liefern auch bei verzweigten Olefinen als Edukt bei guten Ausbeuten Produkte mit hoher Linearität, d. h. ein gutes n : i-Verhältnis der Produkte.

[0042] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich beschränken, der sich aus den Patentansprüchen ergibt.

[0043] Exemplarisch wurden Hydroformylierungen von verschiedenen Olefinen mit den folgenden Liganden durchgeführt:



Ligand 1

Ligand 2 (R=OCH₃)

[0044] Zum Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Mischung des Liganden 1 mit Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit (TDTBPP, Ligand 3) untersucht.

[0045] Ligand 1 entspricht dem Ligandentyp B, Ligand 2 dem Ligandentyp A. Alle %-Angaben sind Gew.-%. Die Versuche wurden in 300 ml-Laborautoklaven der Fa. Berghof durchgeführt. Hierzu wurden 60 g Olefin + 40 g Texanol im Autoklaven vorgelegt. Der / die Ligand(en) und der Rh-Precursor wurden in 60 g Texanol gelöst und beim Versuchsstart über eine Druckpipette zudosiert. Als Katalysatorprecursor wurde 0,135 g Rhodiumnonanoat eingesetzt (entspricht 200 mg/kg Rh). Synthesegas (50 Vol.-% H₂, 50 Vol.-% CO) wurde über einen Begasungsrührer so eingeblasen, daß der Druck konstant gehalten wurde. Die Reaktionsdauer betrug 8 h, die Rührerdrehzahl 1000 Umdrehungen/min. Die Versuche wurden bei 140 °C und 20 bar durchgeführt.

Versuch 1

[0046] In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 1 (P:Rh=10:1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-2, einem verzweigten Olefin mit innenständiger Doppelbindung wurde bei 140 °C und 20 bar nach 8 Stunden nur 1,6 % 3,5,5-Trimethylhexanal gebildet.

Versuch 2

[0047] In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 1 (P:Rh=10:1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-1 wurde bei 140 °C und 20 bar nach 8 Stunden ein Umsatz zu 3,5,5-Trimethylhexanal von 76,5 % erzielt.

Versuch 3

[0048] In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 1 (P:Rh=10:1) und 60 g eines Gemisches unverzweigter Octene

mit ca. 3,3 % Gehalt an 1-Octen wird bei 140 °C und 20 bar nach 8 Stunden ein Umsatz zu n-Nonanal von 91,9 % erzielt. Mit dem Liganden erhält man somit eine ausgezeichnete Selektivität zu 1-Nonanal.

Versuch 4

[0049] In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 2 (P:Rh=10:1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-2 wird nur ein Umsatz zu 3,5,5-Trimethylhexanal von 11,3 % erzielt, aber das Produktgemisch enthält 63,8 % 2,4,4-Trimethylpenten-1.

Versuch 5

[0050] In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 2 (P:Rh=10:1) und 60 g 2,4,4-Trimethylpenten-1 wird ein Umsatz zu 3,5,5-Trimethylhexanal von 46,4 % erzielt.

Versuch 6

[0051] In einem Versuch mit 200 ppm Rh, Ligand 2 (P:Rh=10:1) und 60 g eines Gemisches unverzweigter Octene mit ca. 3,3 % Gehalt an 1-Octen wird bei 140 °C und 20 bar ein Umsatz zu n-Nonanal von 27,7 % bei einem Gesamtumsatz von ca. 70 % erzielt.

Versuch 7

[0052] Mit 200 ppm Rh, dem Liganden 1 (P:Rh-Verhältnis 10:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 40 % ein n/iso-Verhältnis von 3,53.

Versuch 8

[0053] Mit 200 ppm Rh, dem Liganden 2 (P:Rh-Verhältnis 10:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man bei einem im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 30 % ein n/iso-Verhältnis von 0,7.

Versuch 9

[0054] Mit 200 ppm Rh, dem Liganden 1 (P:Rh-Verhältnis 2:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 70 % ein n/iso-Verhältnis von 0,96.

Versuch 10

[0055] Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 und Ligand 2 (jeweils P:Rh=5:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 1,83 bei einem Umsatz von 73 %. Mit der Mischung wird überraschenderweise ein Umsatz erzielt, der wesentlich höher ist als der mit den einzelnen Liganden erzielbare Umsatz bei gleichzeitig noch hohem n/i-Verhältnis.

Versuch 11

[0056] Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 (P:Rh=5:1) und Ligand 2 (P:Rh=10:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 1,29 bei einem Umsatz von 83 %. Mit der Mischung wird somit bei gutem n/i-Verhältnis ein noch höherer Umsatz als in Versuch 11 erzielt.

[0057] Die Mischungen der Liganden 1 und 2 zeigen somit einen deutlichen synergistischen Effekt.

Versuche 12 bis 14: Vergleichsbeispiele

Versuch 12

[0058] Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 und Ligand 3 (jeweils P:Rh=10:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit bei einem Umsatz von 37 % ein n/iso-Verhältnis von 3,41.

Versuch 13

5 [0059] Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 (P:Rh=5:1) und Ligand 3 (P:Rh=10:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 3,61 bei einem Umsatz von nur 40 %.

Versuch 14

10 [0060] Mit 200 ppm Rh, einer Mischung aus Ligand 1 (P:Rh=2:1) und Ligand 3 (P:Rh=10:1) und 60 g Di-n-Buten als Olefin erhält man im Versuchsprodukt nach 8 Stunden Reaktionszeit ein n/iso-Verhältnis von 0,71 bei einem Umsatz von 93 %. Mischungen zwischen Ligand 1 und Ligand 3 verhalten sich additiv. Ein synergistischer Effekt auf den Umsatz wie bei der erfindungsgemäß eingesetzten Mischung aus Ligand 1 und Ligand 2 ist nicht zu beobachten.

[0061] Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

15

20

25

30

35

40

45

50

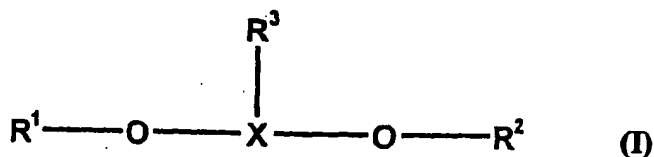
55

Tabelle 3:

	Ligand P : Rh	Einsatzolefin	Umsatz %	Selektivität n:i
1	1, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-2	1,6	
2	1, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-1	76,5	
3	1, 10 : 1	n-Octene	91,9	
4	2, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-2	11,3	
5	2, 10 : 1	2,4,4-Trimethylpenten-1	46,4	
6	2, 10 : 1	n-Octen	70,0	0,65
7	1, 10 : 1	Di-n-Buten	40	3,53
8	2, 10 : 1	Di-n-Buten	30	0,7
9	1, 2 : 1	Di-n-Buten	70	0,96
10	1, 5 : 1 + 2, 5 : 1	Di-n-Buten	73	1,83
11	1, 5 : 1 + 2, 10 : 1	Di-n-Buten	83	1,29
12	1, 10 : 1 + 3, 10 : 1	Di-n-Buten	37	3,41
13	1, 5 : 1 + 3, 10 : 1	Di-n-Buten	40	3,61
14	1, 2 : 1 + 3, 10 : 1	Di-n-Buten	93	0,71

Patentansprüche

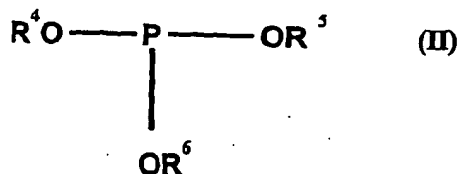
1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden mit 4 bis 25 Kohlenstoffatomen durch katalytische Hydroformylierung der entsprechenden Olefine, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Metall der 8. Nebengruppe des Periodensystems in Gegenwart eines Liganden A der Formel



mit X = As, Sb oder P und

R¹, R², R³: substituerter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

wobei zwei der Reste R¹, R², R³ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Kohlenwasserstoffreste R¹, R², R³ ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthält, und eines Liganden B der Formel II

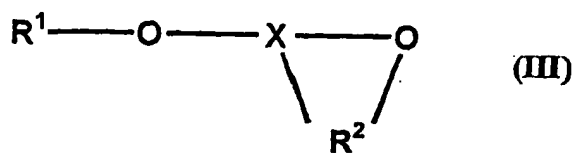


mit

R⁴, R⁵, R⁶: substituerter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

wobei je zwei der Reste R⁴, R⁵ und R⁶ eine kovalente Verknüpfung aufweisen können, verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel III

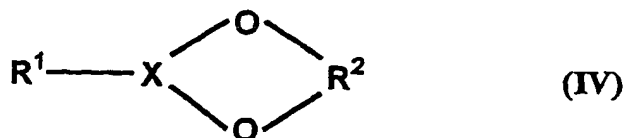


mit X = As, Sb oder P und

R¹, R²: substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

mit der Maßgabe, daß R¹ oder R² ein Heteroatom aus der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthalten, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Ligand A der Formel IV

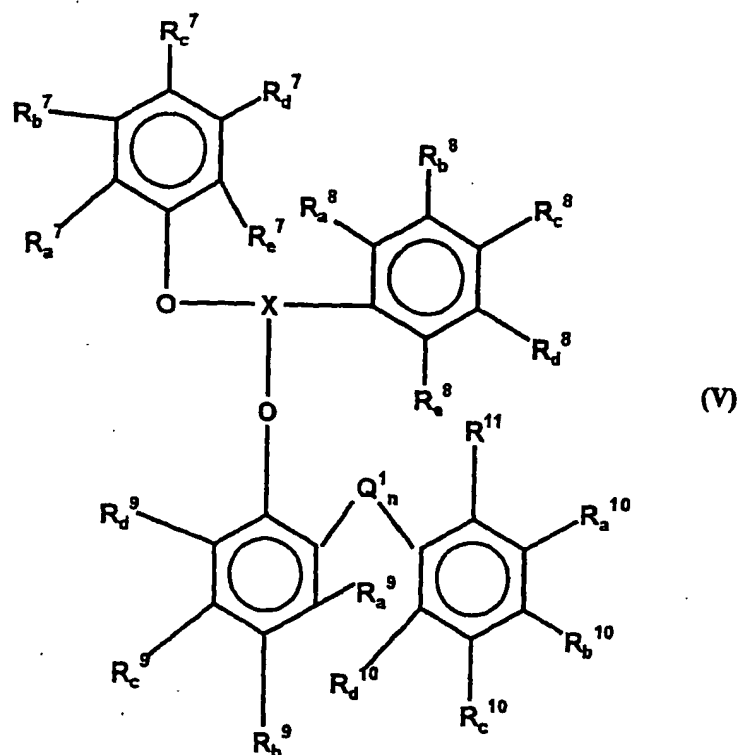


mit X = As, Sb oder P und

R¹, R²: substituierter oder unsubstituierter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,

mit der Maßgabe, daß R¹ oder R² ein Heteroatom der Gruppe O, S, N, F, Cl, Br, I, Se und Te enthalten, verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Ligand A der Formel V



mit X = As, Sb oder P,

$R^7_{a-e}, R^8_{a-e}, R^9_{a-d}, R^{10}_{a-d} =$

$R^{11} =$

$Q^1 =$

$n =$

verwendet wird.

H, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, aliphatische oder aromatische Alkoxygruppe, jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-e jeweils für gleiche oder verschiedene Substituenten stehen können, $-O-R^{12}$, $-CH_2-O-R^{12}$, $-COOR^{12}$, $-COOM$, $-SR^{12}$, $-NR^{12}R^{13}$, $-CH_2NR^{12}R^{13}$, $-N=CR^{12}R^{13}$, $-CH_2COOM$, wobei R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen und $M = H, Li, Na, K, NH_4$ bedeutet, $CR^{14}R^{15}$, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen und 0 oder 1,

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ligand A der Formel VI



30

35

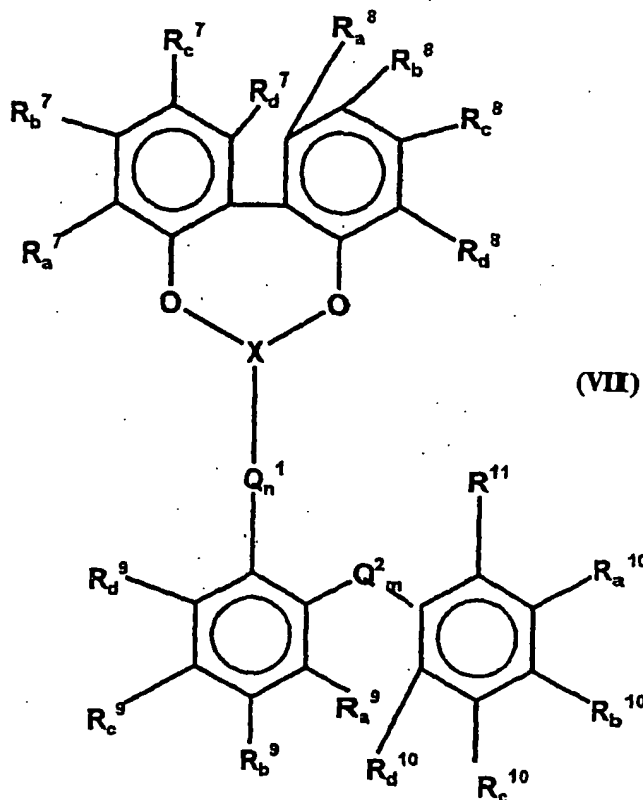
40

verwendet wird.

45

50

21



mit $X = \text{As, Sb oder P,}$

$R^7_{a-d}, R^8_{a-d}, R^9_{a-d}, R^{10}_{a-d} =$

$R^{11} =$

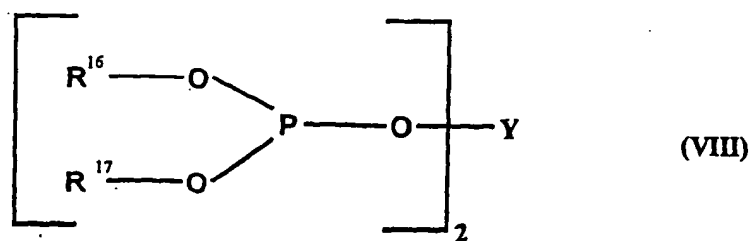
$Q^1, Q^2 =$

$n, m =$

verwendet wird.

H, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, aliphatische oder aromatische Alkoxygruppe jeweils mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, wobei die Substituenten mit den Indices a-d jeweils für gleich oder verschiedene Substituenten stehen können, $-\text{O}-R^{12}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-R^{12}$, $-\text{COOR}^{12}$, $-\text{COOM}$, $-\text{SR}^{12}$, $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$, $-\text{CH}_2\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$, $-\text{N}=\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$, $\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$, wobei R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sein können und die gleiche Bedeutung wie R^7_a besitzen, $M = \text{H, Na, K}$ bedeutet und 0 oder 1

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel VIII

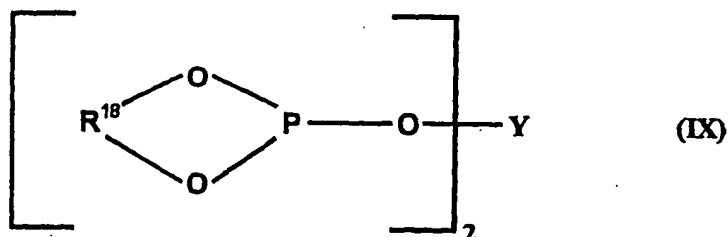


mit

R^{16}, R^{17} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können und
 Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel IX

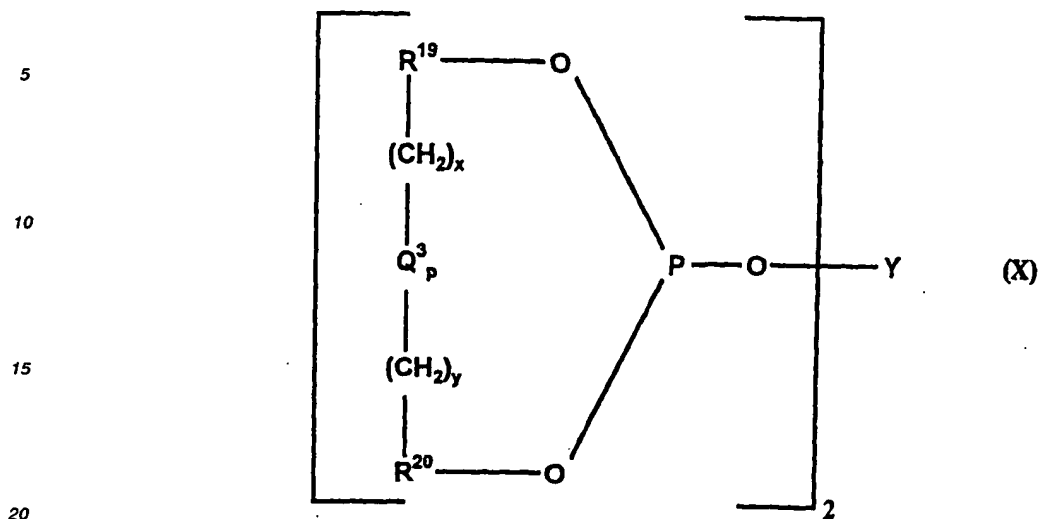


mit

R^{18} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und
 Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel X

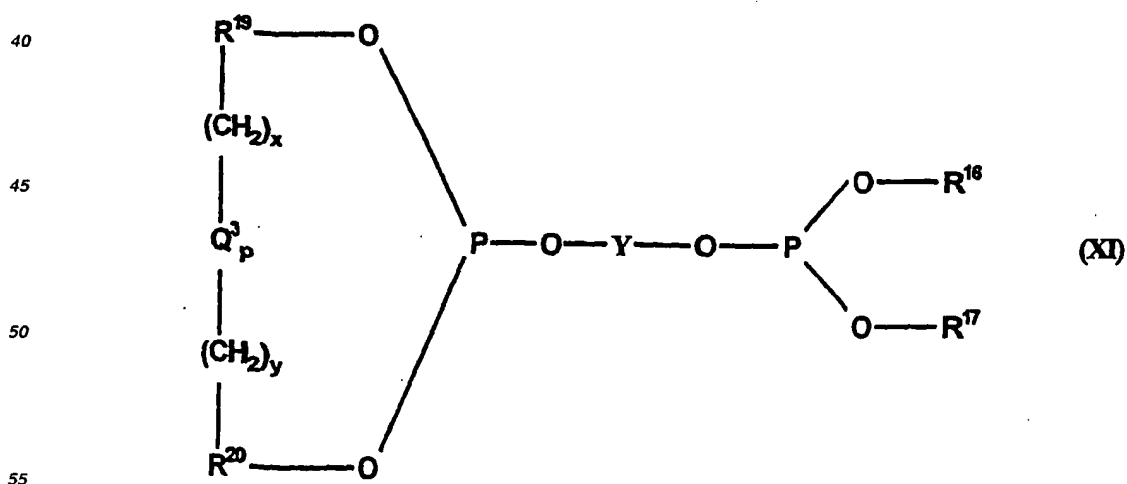


mit

- 25 R^{19}, R^{20} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sein können,
- Q^3 : $C(R^{21})_2$, O, S, NR^{21} , $Si(R^{21})_2$, CO, wobei $R^{21} = H$, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
- Y: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen und
- 30 x, y, p: 0 bis 5

eingesetzt werden.

- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ligand B Verbindungen der Formel XI

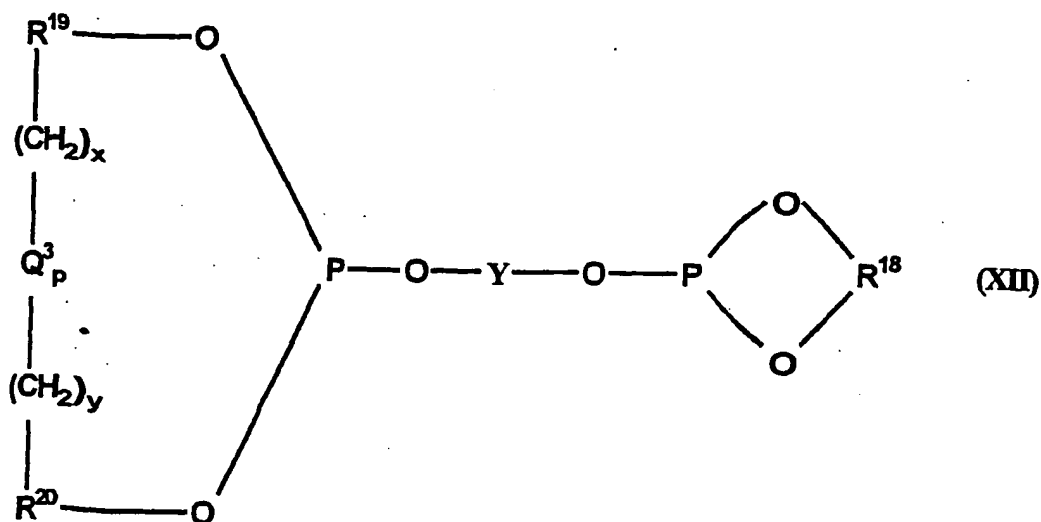


mit

- R^{16}, R^{17} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{16} und R^{17} gleich oder verschieden sein können,
 R^{19}, R^{20} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sein können,
 Q^3 : $C(R^{21})_2$, O, S, NR^{21} , $Si(R^{21})_2$, CO, wobei $R^{21} = H$, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,
 x, y, p : 0 bis 5 und
 Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Ligand B Verbindungen der Formel XII

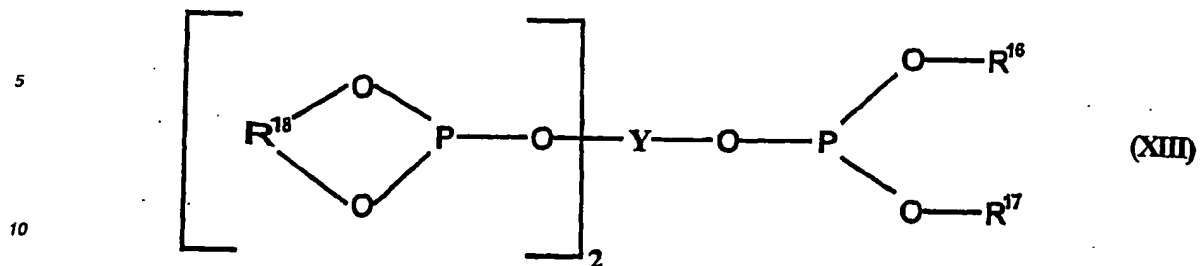


mit

- R^{18}, R^{19}, R^{20} : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R^{18}, R^{19} und R^{20} gleich oder verschieden sein können,
 Q^3 : $C(R^{21})_2$, O, S, NR^{21} , $Si(R^{21})_2$, CO, wobei $R^{21} = H$, substituierter oder unsubstituierter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenwasserstoffatomen,
 x, y, p : 0 bis 5 und
 Y : aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß als Ligand B Verbindungen der Formel XIII



15 mit

R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, wobei R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sein können und

20 Y: aliphatischer oder aromatischer, substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen

eingesetzt werden.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 12 1488

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A,D	WO 97 20795 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 12. Juni 1997 (1997-06-12) * Ansprüche *	1	C07C45/50 B01J31/24
A,D	WO 98 43935 A (URATA HISAO ; WADA YASUHIRO (JP); MITSUBISHI CHEM CORP (JP)) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) * Seite 8 - Seite 15 * * Seite 19 - Seite 23 * * Seite 26 - Seite 28 * * Seite 33 - Seite 43 * * Seite 48 - Seite 57 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2001	Prüfer Seufert, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (03.02.92) (P44003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 1488

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-01-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9720795 A	12-06-1997	AU 719870 B	18-05-2000
		AU 1129297 A	27-06-1997
		AU 720764 B	08-06-2000
		AU 1129997 A	27-06-1997
		AU 719941 B	18-05-2000
		AU 1147197 A	27-06-1997
		AU 720249 B	25-05-2000
		AU 1147797 A	27-06-1997
		AU 1147897 A	27-06-1997
		AU 721638 B	13-07-2000
		AU 1280197 A	27-06-1997
		AU 721184 B	22-06-2000
		AU 1281197 A	27-06-1997
		AU 720052 B	25-05-2000
		AU 1281297 A	27-06-1997
		AU 722459 B	03-08-2000
		AU 1328797 A	27-06-1997
		AU 724425 B	21-09-2000
		AU 1329597 A	27-06-1997
		BR 9611661 A	23-02-1999
		BR 9611663 A	23-02-1999
		BR 9611664 A	23-02-1999
		BR 9611665 A	13-07-1999
		BR 9611776 A	23-02-1999
		BR 9611808 A	17-02-1999
		BR 9611830 A	09-03-1999
		BR 9611857 A	04-05-1999
		BR 9611858 A	04-05-1999
		CA 2230561 A	12-06-1997
		CA 2239518 A	12-06-1997
		CA 2239536 A	12-06-1997
		CA 2239568 A	12-06-1997
		CA 2239569 A	12-06-1997
		CA 2239570 A	12-06-1997
		CA 2239594 A	12-06-1997
		CA 2239606 A	12-06-1997
		CA 2239618 A	12-06-1997
		CA 2239696 A	12-06-1997
		CN 1203573 A	30-12-1998
		CN 1220652 A	23-06-1999
		CN 1203574 A	30-12-1998
		CN 1203575 A	30-12-1998
		CN 1203576 A	30-12-1998
		CN 1203577 A	30-12-1998
		CN 1203578 A	30-12-1998
		CN 1203579 A	30-12-1998

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 1488

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-01-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9720795 A		CN 1203580 A	30-12-1998
		CZ 9801747 A	14-10-1998
		CZ 9801748 A	14-10-1998
		CZ 9801749 A	11-11-1998
WO 9843935 A	08-10-1998	AU 6518398 A	22-10-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82